



21 Abr 1963

283322

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO DE
PRODUCCION DE POLIMEROS DE COMPUESTOS VINILAROMATI-
COS MONOMEROS".

a favor de

KOPPERS COMPANY, INC.

domiciliado en Pittsburgh (Pennsylvania), EE.UU.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente estadounidense
se nº 158.901 del 12 diciembre 1961.

INVENTORES: Alvin Richard Ingram, estadounidense, y
Hans Wolfgang Jurgeleit, alemán.



283322

Esta invención se relaciona en general con un proceso de polimerización de monómeros aromáticos vinilos en suspensión acuosa y más específicamente con un avance en el arte de la polimerización en suspensión de polistireno, en virtud del cual pueden obtenerse partículas planas de polistireno.

La polimerización en suspensión es un conocido proceso en el que se dispersa un monómero líquido polimerizable con un agente suspensor en un medio suspensor acuoso continuo y se polimeriza mientras está suspendido así. Los métodos conocidos de polimerización de monómeros aromáticos vinilos en suspensión acuosa emplean cualquiera de una serie de agentes suspensores, tales como los coloides protectores (por ejemplo, almidón, gomas naturales, alginatos, celulosa glicólica, cola, gelatina, alcohol polivinílico, etc.) y los sólidos inorgánicos finamente divididos (por ejemplo, caolín, arcilla de bentonita, sulfato bórico, etc.). Tales agentes suspensores son incorporados generalmente en un líquido acuoso y el monómero aromático vinilo se dispersa en él por agitación. El tamaño medio de partículas de las gotitas de la dispersión es inversamente proporcional a la velocidad o intensidad de agitación. Se calienta la suspensión hasta que se produce la polimerización y se forman perlas.

Las perlas que se han formado cuando se polimerizan estos monómeros aromáticos vinilos por polimerización en suspensión han sido hasta ahora esféricas. Las perlas esféricas han presentado una serie de desventajas. Por ejemplo, cuando se introducen en un troquelador quedan sometidas a un lento e inconsistente paso y en la maquinaria de moldeo por inyección se escurren a través de los "alimentadores por gravitación". Asimismo, toda perla que cae sobre el suelo resulta extremadamente peligrosa, pues ruedan al pisarse, creando así unas peligrosas condiciones de trabajo. Para suprimir

2833223



estos defectos, las perlas de forma esféricas han sido sometidas hasta ahora a un costoso proceso, en el que son convertidas en pastillas de formas no esféricas.

5 Las perlas o partículas no esféricas han sido formadas en ocasiones antes de ahora. Sin embargo, estas partículas no esféricas han constituido curiosidades, no habiéndose sabido qué operaciones hay que realizar para conseguir unos resultados consistentes en la formación de partículas no esféricas y sin contaminar. Generalmente, la formación de partículas no esféricas ha estado asociada a una suspensión muy susceptible de deshacerse, por lo que tales partículas encierran una inconveniente cantidad de agua y agente dispersante.

10 Es un objeto de esta invención proporcionar un método consistente para formar directamente partículas planas a partir de compuestos orgánicos insaturados en una polimerización en suspensión, en virtud del cual se eliminan las objeciones al uso de perlas esféricas y a la costosa operación de formación de pastillas.

Otros objetos y ventajas resultarán evidentes en la siguiente descripción de la invención.

15 De acuerdo con esta invención, se someten monómeros aromáticos vinilos a polimerización en suspensión, siendo suspendidos los monómeros mediante el empleo de un agente suspensor sinérgico (hidroxietilo)celulosa y fosfato metálico alcalino, mientras se mantiene la masa a un pH comprendido entre 5,0 y 7,5. De esta manera se producen consistentemente partículas no esféricas desprovistas de inconvenientes cantidades de material extraño encerrado.

20 Los monómeros aromáticos vinilos útiles en esta invención son, en general, cualesquiera compuestos monómeros que contengan el radical $\text{CH}_2=\text{C}<$. Estos compuestos pueden ser, por ejemplo, compuestos arilos vinil-sustituídos, tales como estireno, alfa-metil-

5

10

15

20

25

30

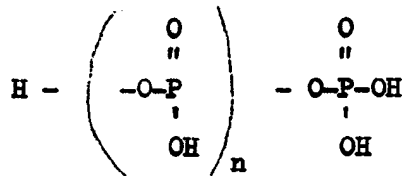


283322

estireno, orto-cloroestireno, para-cloroestireno y varios policloroestirenos polimerizables y sus copolímeros.

Uno de los específicos agentes suspensores que han de usarse es la celulosa hidroxietílica. Preferiblemente, se emplea una celulosa hidroxietílica de bajo peso molecular. Una celulosa hidroxietílica que puede usarse es la vendida por Union Carbide Corporation con el nombre comercial de "Cellosize WP-09". Bajo condiciones normales, la celulosa hidroxietílica produce perlas esféricas como lo hacen todos los demás agentes suspensores actualmente en uso general. Hemos descubierto ahora que usando celulosa hidroxietílica en cantidades que serían insuficientes para producir una suspensión y añadiendo un agente suspensor sinérgico secundario, se forman consistentemente partículas no esféricas.

El fosfato metálico alcalino puede ser uno de entre una serie de compuestos que respondan al requisito de que el pH de una solución acuosa al 1% del mismo sea superior a 8,5 y en la que el fosfato metálico alcalino sea una sal metálica alcalina del ácido



donde n es un entero de un valor de cero a cinco, tal como pirofosfato tetrasódico, tripolifosfato sódico, exametafosfato sódico y fosfato disódico, todos los cuales son comercialmente obtenibles. Un preferido fosfato metálico alcalino es el pirofosfato tetrasódico.

La cantidad de celulosa hidroxietílica empleada es crítica en la producción de perlas no esféricas planas. Tiene que haber menos celulosa hidroxietílica de lo que normalmente sería adecuado para suspender el polímero, pero en general es necesaria una concentración, basada en partes en peso en relación con el peso de

283322



100 partes del monómero aromático vinilo, superior a 0,05 y hasta 0,12 aproximadamente. Si se emplean mayores cantidades de celulosa hidroxietílica, el resultado será la producción de perlas esféricas en lugar de planas. El polistireno precipitará si la concentración de la celulosa hidroxietílica es de 0,05 ó inferior. El compuesto fosfato metálico alcalino se utiliza en partes por peso del monómero aromático vinilo de 0,025 a 0,10 aproximadamente. La relación entre el monómero y el agente sinérgico en partes por peso ha de ser de 1:0,00075 a 1:0,0022 respectivamente y el agente sinérgico ha de comprender celulosa hidroxietílica y fosfato sódico en la relación de 1:0,2 a 1:2 respectivamente.

Cuando se usan estos dos agentes suspensores sinérgicos en las proporciones antes indicadas, se forman partículas planas que son translúcidas y producen películas y moldeos por inyección ópticamente claros. Las partículas, a fin de ser suficientemente planas para eliminar las objeciones a las perlas esféricas, han de tener un índice de aplanamiento de 1,5 por lo menos. El índice de aplanamiento se define como la anchura o diámetro de la partícula dividido por su grosor. El diámetro se usa cuando las partículas son de forma de disco, y la anchura cuando son alargadas. Para formar moldeos claros, las partículas han de tener, al retirarse de la suspensión, un contenido interno de agua del 2% ó menos.

Otro importante parámetro de la invención es el de que el pH se mantenga entre 5,0 y 7,5 aproximadamente. Si el pH desciende por debajo de 5,0 aproximadamente, la suspensión puede fallar. Cuando se incrementa el pH por encima de 7,5 aproximadamente, tienden a formarse perlas esféricas.

En la práctica, se cargan en un reactor a la temperatura ambiente un monómero aromático vinilo, tal como estireno, y un iniciador, que se agitan en aquél. Luego se añaden sin agitación

283322



agua, celulosa hidroxietilica y el agente suspensor sinérgico.

5 Se deja reposar la mezcla durante un corto período y luego se reanuda la agitación, calentándose la mezcla a la temperatura óptima para el iniciador particular durante un tiempo suficiente para la conversión del polímero en más del 95%. Un conveniente iniciador de polimerización puede ser una mezcla de peróxido de benzofilo y perbenzoato de t-butilo. Las partículas resultantes varían de tamaño entre 1/16 y 1/2 pulgada de diámetro y aparecen como partículas que han sido aplanadas en grado variable. La desviación de la esfericidad se incrementa con el aumento de diámetro. Dependiendo de desconocidos factores peculiares de ciertos modos de agitación, las perlas planas pueden ser más o menos alargadas.

10 Hemos observado también que no es necesario añadir inicialmente la celulosa hidroxietilica a la suspensión. En este caso, se cargan en un reactor el monómero aromático vinilo, un iniciador de polimerización, un fosfato metálico alcalino y agua y se induce mecánicamente una suspensión. Luego se calienta la suspensión mecánica y se añade celulosa hidroxietilica antes de que el monómero se haya convertido en un 50%. Entonces se completa la polimerización.

15 Si la conversión del monómero se lleva a cabo con un completamiento del 50 al 60% antes de que se añada la celulosa hidroxietilica, las partículas tenderán a encerrar un porcentaje demasiado elevado de agua.

20 Los siguientes ejemplos se ofrecen a fin de ilustrar la invención, pero sin limitarla. En ellos, se ilustran las polimerizaciones de monómeros aromáticos vinilos para formar perlas no esféricas. Todas las partes son en peso, salvo indicación en contrario.

Ejemplo I

25 En un reactor Pfaudler forrado de vidrio y de cien galos

283322



nes de capacidad, se cargan a la temperatura ambiente y con agitación 100 partes de estireno, 0,2 parte de peróxido de benzoílo y 0,05 parte de perbenzoato de t-butilo. Entonces se interrumpe la agitación y se cargan en el reactor 100 partes de agua, 0,1 parte de celulosa hidroxietílica de bajo peso molecular y 0,025 parte de pirofosfato tetrasódico. La celulosa hidroxietílica usada, de bajo peso molecular, es la "Cellosize WP-09", vendida por Union Carbide Corporation. Se deja la mezcla en reposo durante diez minutos. Luego se reanuda la agitación. Se calienta lentamente la mezcla durante un período de 1-1/2 horas a 92°C y se mantiene a esta temperatura durante 7-1/2 horas. Luego se eleva gradualmente la temperatura de la mezcla durante un período de 48 minutos a 115°C, manteniéndose a esta temperatura durante 4 horas. El agitador usado es un impulsor Pfau-
 5
 10
 15
 dler retráctil de tres palas y horizontalmente alineado, girando a 105 rpm.

Las mediciones de la acidez realizadas durante toda la polimerización muestran un pH inicial de 8,0 efectuándose luego las siguientes lecturas:

	<u>Horas</u>	<u>pH</u>
20	1,0	6,0
	2,0 1) 2)	5,0
	3,0	6,8
	4,0	6,4
	4,5	6,0
	5,5	6,0
25	7,5	6,0

1) En este punto, para mantener el pH por encima de 5,0, se agregó una 0,005 parte adicional de pirofosfato tetrasódico.

Al final del período de polimerización, el polistireno se había formado en partículas que eran ligeramente alargadas. Las partículas húmedas tenían un contenido interno de agua del 2%.

30

283322



Ejemplo II

5 Se cargaron 100 partes de estireno, 0,2 parte de peróxido de benzofilo y 0,05 parte de perbenzoato de t-butilo, a la temperatura ambiente y bajo agitación, en un reactor Pfaudler de cien galones, revestido de vidrio. Luego se interrumpió la agitación y se cargaron en el reactor 100 partes de agua, 0,1 parte de "Cellosize WP-09" y 0,05 parte de pirofosfato tetrasódico. Se dejó reposar la mezcla durante diez minutos. Luego se reanudó la agitación y se calentó lentamente la mezcla durante un período de 1-1/2 horas a 92°C. Se mantuvo a esta temperatura durante 7-1/2 horas y luego se elevó durante un período de 45 minutos a 115°C, a cuya temperatura se mantuvo durante 4 horas. El agitador era un impulsor retráctil Pfaudler de tres palas horizontalmente alineado que giraba a 105 rpm.

15 Se efectuaron mediciones de la acidez durante toda la polimerización. Inicialmente, el pH era de 8,8. En tiempos subsiguientes fueron como sigue:

<u>Horas</u>	<u>pH</u>
1,0	7,4
2,0	7,1
3,0	6,5
4,0	6,0
5,5	5,5

25 Al final del período de polimerización, el polistireno se había formado en partículas planas que eran redondas o ligeramente alargadas. Las partículas húmedas presentaban un contenido interno de agua del 1,4%.

Ejemplo III

30 Se cargaron 100 partes de estireno, 0,2 parte de peróxido de benzofilo y 0,05 parte de perbenzoato de t-butilo en un reac

283322



tor Pfaudler de cien galones de capacidad forrado de vidrio, agitándose la mezcla durante la carga. Luego se interrumpió la agitación y se cargaron 100 partes de agua, 0,075 parte de "Cellosize WP-09" y 0,05 parte de pirofosfato tetrasódico. Se dejó la mezcla en reposo durante diez minutos y se reanudó la agitación, calentándose entonces la mezcla lentamente a 92°C durante un período de 1-1/2 horas, a cuya temperatura se mantuvo durante 7-1/2 horas. Luego se elevó la temperatura de la mezcla durante un período de 45 minutos a 115°C a cuya temperatura se mantuvo durante 4 horas. El agitador era un impulsor retráctil Pfaudler de tres palas, horizontalmente alineado, que giraba a 105 rpm.

Se efectuaron mediciones de la acidez durante toda la polimerización. Inicialmente, el pH era de 7,5 y las subsiguientes lecturas fueron éstas:

	<u>Horas</u>	<u>pH</u>
15	1,5	7,0
	2,5	6,8
	3,5	6,8
	4,5	6,4
20	5,5	6,4
	6,5	6,6
	7,5	6,4

Al final del período de polimerización, el polistireno se había formado en partículas planas que eran redondas o ligeramente alargadas. Las partículas húmedas presentaban un contenido interno de agua del 1,7%.

Los tamaños de las partículas no esféricas que fueron obtenidas mediante los ejemplos anteriormente expuestos aparecen mostrados en la Tabla I.

En la presente memoria deberá tenerse en cuenta la



equivalencia de la pulgada inglesa = 2,54 cm.

Tabla I

Ej.	Agente suspensor "Cellosize WP-09 Partes	Pirofosfato tetrasódico Partes	Tamaño partículas no esféricas <u>Criba estadounidense standard</u>			
			Sobre 4	Sobre 8	Sobre 16	A través 16
5	I 0,10	0,03	25	72	1	2
	II 0,10	0,05	1	51	32	16
	III 0,075	0,05	46	53	<1	<1

La forma de las partículas obtenidas en los Ejemplos I-III se describe en la Tabla II.

Tabla II

Forma de las partículas

Ej.	Grosor medio pulg.	Anchura media pulg.	Longitud media pulg.	Relación de grosor anchura:longitud	Indice aplanamiento anchura/grosor	Indice alargamiento longitud anchura
15	I 0,095	0,20	0,32	1:2,1:3,4	2,1	1,5-1,7
	II 0,085	0,14	0,15	1:1,6:1,7	1,6	1,0-1,1
	III 0,12	0,23	0,26	1:1,9:2,2	1,9	1,1-1,3

Las perlas no esféricas fueron liberadas mediante enjuague de celulosa hidroxietílica, secadas hasta un contenido de agua inferior al 0,02% y luego sometidas a prueba para determinar sus propiedades de moldeo y formación de películas. En una prueba, fueron convertidas en película insuflando una burbuja de polímero fundido mediante aire comprimido bajo condiciones tales como las ordinariamente empleadas con perlas que han sido convertidas en pastillas. Las perlas planas pasaron suavemente y formaron una película clara, encrespada y centelleante.

En otra prueba, las perlas planas fueron moldeadas por inyección y moldeadas asimismo por compresión, produciendo en cada caso moldeos ópticamente claros bajo condiciones típicas de moldeo. No hubo problema alguno de paso lento o inconsistente ni de escurrimiento a través de los "alimentadores por gravitación" en las máqui-

283322



nas de moldeo por inyección. Las perlas planas que cayeron sobre el suelo no presentaron ningún peligro para los operarios del equipo de elaboración.

Ejemplo IV

5 Se cargaron 100 partes de estireno, 0,2 parte de peróxido de benzofilo y 0,05 parte de perbenzoato de t-butilo en un reactor Pfaudler de cien galones forrado de vidrio y se agitó la mezcla durante la carga. Luego se interrumpió la agitación y se cargaron 100 partes de agua, 0,05 parte de "Cellosize WP-09" y 0,10 parte de pirofosfato tetrasódico. Se dejó reposar la mezcla durante diez minutos y luego se reanudó la agitación. Se calentó lentamente durante un período de 1-1/2 horas a 92°C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas, al cabo de cuyo tiempo precipitó el estireno, produciendo así el fallo de la polimerización. No se formaron perlas o partículas planas. Evidentemente, el fallo se debió a la cantidad marginal de celulosa hidroxietílica presente en la mezcla de reacción.

Ejemplo V

20 Se siguieron las operaciones del Ejemplo I con la excepción de que no se empleó ningún fosfato metálico alcalino. El resultado fué que un 75% del monómero revistió al agitador y a las paredes del recipiente. El 25% restante del monómero se formó en partículas de formas irregulares y tamaños también irregulares, siendo la mayoría de estas partículas superiores a media pulgada.

Ejemplo VI

25 Se repitió el proceso del Ejemplo I usando 0,2 parte de "Cellosize WP-09" y 0,075 parte de pirofosfato tetrasódico. El resultado de esta prueba fue que un 90% de las partículas presentaron la forma de perlas esféricas. El tamaño de las perlas esféricas fué tal que pasaron a través de una criba de 10 mallas y quedaron

30



322

retenidas sobre una criba de 25 mallas.

Ejemplo VII

5 Se llevó a cabo el proceso del Ejemplo I usando 0,15 parte de "Cellosize WP-09" y 0,075 parte de pirofosfato tetrasódico. En las resultantes partículas, un 20% presentó una forma plana y redonda, quedando retenidas sobre una criba de 12 mallas, y un 80% presentó una forma esférica. Estas últimas pasaron a través de una criba de 12 mallas y quedaron retenidas sobre una criba de 25 mallas.

10 Ejemplo VIII

Se realizaron las operaciones del Ejemplo I usando 0,08 parte de "Cellosize WP-09" y 0,02 parte de pirofosfato tetrasódico. El resultado fué que un 10% del monómero revistió al agitador y el resto del monómero formó discos de gran tamaño, cuyos discos se aglomeraron en múltiples de 2-4 partículas por aglomerado. Algunas de las partículas resultaron deformes, presentando algunas por ejemplo la forma de gotas.

15 Ejemplo IX

Se siguió el proceso del Ejemplo I usando 0,08 parte de "Cellosize WP-09" y 0,15 parte de pirofosfato tetrasódico. Un tercio de las partículas que se formaron fué pasado a través de una criba de 8 mallas y quedó retenido sobre una criba de 12 mallas, presentando dicho tercio una forma esférica. Los dos tercios restantes de las partículas estaban solo ligeramente aplanados.

25 Para ilustrar la formación de partículas planas usando una suspensión inicial mecánica y una subsiguiente adición de celulosa hidroxietílica para formar una suspensión estable, realizamos el siguiente ejemplo

Ejemplo X

30 Se cargó en un reactor la siguiente mezcla: 100 partes



2 3322

de estireno, 0,2 parte de peróxido de benzoilo, 0,05 parte de perbenzoato t-butílico, 0,05 parte de pirofosfato tetrasódico y 100 partes de agua. Los anteriores reactivos fueron calentados a 92°C durante 1-1/2 horas y luego a esta misma temperatura durante 2-1/2 horas. Al cabo de este tiempo se añadió 0,1 parte de "Cellosize WP-09" y se continuó la polimerización de acuerdo con el siguiente plan: a 92°C durante 5 horas y a 115°C durante 0,75 hora, manteniéndose esta última temperatura durante 4 horas. El estireno fue convertido en partículas de polistireno en una producción superior al 99%. El producto presentó la forma de partículas grandes y planas de 1/8 a 3/8 pulgada de diámetro. Se separaron éstas por centrifugación, se lavaron con agua y se secaron. Al moldearse por inyección, las partículas de polistireno presentaron unas propiedades A.S.T.M. equivalentes a las obtenidas mediante el moldeo de pastillas de polistireno. Usando partículas de polistireno en lugar de pastillas para el moldeo de cristal, se ahorró el costo del proceso de formación de las pastillas.

También pueden impregnarse partículas no esféricas con n-pentano y espolvorearse con bicarbonato sódico y ácido cítrico para hacer película espumosa. Para demostrar este procedimiento, se realizó el siguiente ejemplo.

Ejemplo XI

Se llevó a cabo el proceso del Ejemplo I hasta una conversión del 80% del monómero. En este momento, se añadió 0,15 parte de "Cellosize WP-09" a la mezcla. Luego se agregaron 9 partes de pentano incrementadamente durante un período de 90 minutos, mientras se mantenía la mezcla a 92°C. Luego se elevó la temperatura a 115°C y se completó la conversión al 99,7%. Se separaron las partículas del sistema, se enjuagaron con agua y se secaron a una temperatura de 50°C aproximadamente, a presión atmosférica. Después de secarse,



83322

5

las partículas fueron espolvoreadas con 0,4 partes de hidrato de ácido cítrico y 0,5 parte de bicarbonato sódico. Esta mezcla fué sometida a extrusión en un troquelador de plástico convencional a una temperatura de 160° C. Se obtuvo un polietireno espumado dotado de huecos pequeños y uniformes.

Lo que antecede describe la versión preferida de la invención, pero debe entenderse que pueden realizarse varias modificaciones en ella dentro del espíritu y ámbito de las adjuntas reivindicaciones.

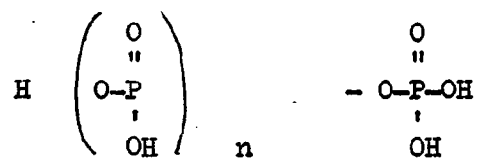
REIVINDICACIONES

10

1. Procedimiento de producción de polímeros de compuestos vinilaromáticos monómeros mediante el sistema de polimerización por suspensión, en el que se polimeriza bajo calentamiento una suspensión acuosa del monómero, de un iniciador de polimerización y un agente suspensor, caracterizado porque para la producción de perlas planas, se usa una celulosa hidroxietilica como agente suspensor en una cantidad no suficiente para suspender el monómero o el polímero, respectivamente, y también una cantidad sinérgica de una sal metálica alcalina de un ácido fosfórico de la siguiente fórmula:

15

20



donde n es un entero que tiene un valor de 0 a 5 y el pH de una solución al 1% es superior a 8,5.

25

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se usan fosfatos metálicos alcalinos, pirofosfato tetrasódico, tripolifosfato sódico, exametafosfato sódico y fosfato disódico.

30

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se usa estireno como compuesto vinilaromático monómero.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracte-



83322
AUN 1963

5 rizado porque los dos agentes suspensores se usan en una proporción comprendida entre 1 : 0,00075 y 1 : 0,0022 aproximadamente, basado en el monómero, con lo que la relación entre celulosa hidroxietilica y fosfato metálico alcalino se halla comprendida entre 1 : 0,2 y 1 : 2, aproximadamente.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la polimerización se mantiene un pH superior a 5,0 aproximadamente, y de modo preferible entre 5,0 y 7,5 aproximadamente.

10 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la celulosa hidroxietilica se halla presente en una proporción comprendida entre el 0,05 y el 0,12% en peso, aproximadamente, basado en el monómero.

15 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se mezclan el monómero y el iniciador de polimerización y se añaden luego agua, celulosa hidroxietilica y el fosfato metálico alcalino, polimerizándose finalmente la mezcla de reacción bajo calentamiento y agitación.

20 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se mezclan el monómero, el iniciador de polimerización, el fosfato metálico alcalino y agua, se polimeriza la mezcla de reacción bajo calentamiento y agitación hasta que un 50% como máximo del monómero se haya convertido en un polímero y luego se añade la celulosa hidroxietilica y se completa la polimerización.

25 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque las partículas polímeras obtenidas tienen un índice de lisura de 1,5 por lo menos y un contenido interno de agua no superior al 2% en peso, y un tamaño de 1,6 a 13 mm. aproximadamente.

30 10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha

-16 283322



1963

de recaer la Patente de Invención que se solicita "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE POLIMEROS DE COMPUESTOS VINILAROMATICOS MONOMEROS".

Todo conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciseis páginas escritas a máquina.

Madrid, 12 de diciembre de 1962

ALFONSO UNGRIA
P.P.

5

10

15

20

25

30